

510.1035

UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE

Re: Application of: **Andreas DOCTER et al.**
Serial No.: To Be Assigned
Filed: Herewith
For: **AUTOTHERMIC REFORMING REACTOR**

LETTER RE: PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

April 1, 2002

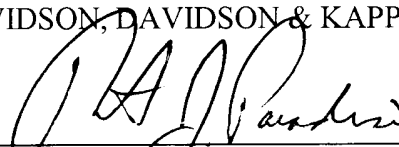
Sir:

Applicant hereby claims priority of the German Patent Application No. 199 47 755.8
filed October 2, 1999 through International Patent Application Serial No. PCT/EP00/09477, filed
September 28, 2000.

Respectfully submitted,

DAVIDSON, DAVIDSON & KAPPEL, LLC

By



Robert J. Paradiso
Reg. No. 41,240

Davidson, Davidson & Kappel, LLC
485 Seventh Avenue, 14th Floor
New York, New York 10018
(212) 736-1940



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP0019577

REC'D 03 NOV 2000

WIPO PCT

EU



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

199 47 755.8

Anmeldetag:

2. Oktober 1999

Anmelder/Inhaber:

DaimlerChrysler AG, Stuttgart/DE;
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., München/DE.

Erstanmelder: DaimlerChrysler AG, Stuttgart/DE

Bezeichnung:

Autothermer Reformierungsreaktor

IPC:

B 01 J, C 01 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. September 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Niedt

DaimlerChrysler AG
Stuttgart

FTP/S
22.09.1999

Beschreibung

Autothermer Reformierungsreaktor

Die Erfindung betrifft einen autothermen Reformierungsreaktor nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Beim Betrieb von Brennstoffzellen mit Polymermembranen, kurz PEM-Brennstoffzellen genannt, insbesondere für mobile Anwendungen, kann ein wasserstoffreiches Gas aus einem flüssigen Rohkraftstoff durch Reformierung von flüssigen Kohlenwasserstoffen, z.B. Benzin oder Diesel erzeugt werden.

Diese Reaktion kann vorteilhaft in einem autothermen Reaktor durchgeführt werden. Darin wird durch eine exotherme Verbrennung Energie freigesetzt, die zur Beheizung der endothermen Reformierungsreaktion eingesetzt wird. Im Idealfall ist die exotherme Reaktionszone der endothermen Reaktionszone überlagert. Es ist aber auch möglich, die exotherme Reaktion der endothermen Reaktion vorzuschalten. In der endothermen Reaktionszone erfolgt die Umsetzung des zudosierten Wasser/Luft/Kohlenwasserstoff-Gemischs in ein H_2 -reiches Gas, das neben CO_2 auch CO enthält. Um am Ende des Reaktors eine Rückreaktion des CO -Gases im Gasgemisch in elementaren Kohlenstoff (Ruß) zu verhindern, muß das Gasgemisch schnell auf ein niedriges Temperaturniveau herabgekühlt werden. Dies wird durch Wasserzugabe erreicht und wird als Quenchen bezeichnet. Für den Fall der partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist dieser Vorgang zum Beispiel in der US 5,358,696 beschrieben.

Durch den Quenchvorgang entsteht im Reaktor ein der Abkühlung entsprechendes Temperaturgefälle. Dies ist unverwünscht, da sich durch den damit einher gehenden Wärmeverlust im hinteren

Bereich der endothermen Zone eine zu niedrige Temperatur einstellt. Diese Temperatur ist bestimmend für die Gaszusammensetzung, da das thermodynamische Gleichgewicht der Reformierungsreaktion temperaturabhängig ist.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, die Temperaturverteilung im autothermen Reaktor derart zu optimieren, daß die Reaktionszonen von der Quenchzone thermisch möglichst gut abgekoppelt werden. Eine Abkühlung im hinteren Bereich der endothermen Zone sollte vermieden, eine möglichst gute Energierückkopplung in die vorgeschaltete endotherme Zone jedoch erreicht werden. Dabei sollte der entstehende Druckverlust des Gasvolumenstroms im Reaktor möglichst gering sein.

Diese Aufgabe wird mit dem autothermen Reaktor nach Patentanspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungen der Erfindung sind Gegenstand von Unteransprüchen.

Gemäß der Erfindung ist ein gasdurchlässiger Hitzeschild vorgesehen, der zwischen den Reaktionszonen des Reaktors und der Quenchzone im Reaktorgasvolumenstrom angeordnet ist. Der Hitzeschild umfaßt im wesentlichen zwei Komponenten:

- eine Thermalisolation zur thermischen Isolation von endothermer Reaktionszone und Quenchzone,
- einen Temperaturstrahler zur Abstrahlung der aus dem abströmenden Reaktorgasvolumenstrom aufgenommenen thermischen Energie. Seine Oberfläche ist der endothermen Reaktionszone zugewandt. Die Strahlungsleistung steigt gemäß dem Stefan-Boltzmann-Gesetz mit der 4. Potenz der Oberflächentemperatur. Je heißer die Gastemperatur, um so heißer die Oberfläche des Hitzeschilds und um so höher die in Richtung auf die endotherme Reaktionszone abgestrahlte Energie.

Für die Funktionsweise des erfindungsgemäßen temperaturstabilisierten Reaktors sind somit im wesentlichen folgende Wärmeübertragungsmechanismen von Bedeutung:

- Wärmeübertragung vom Gasvolumenstrom auf den Hitzeschild; hier ist vor allem die konvektive Wärmeübertragung durch erzwungene Konvektion von Bedeutung. Die Erzeugung einer turbulenten Strömung ist hierbei vorteilhaft. Diese kann durch entsprechende geometrische Auslegung des Hitzeschilds erreicht werden. Darüberhinaus kann die Hitzeschild-Geometrie derart ausgelegt werden, dass der Wärmefluß zu der Oberfläche des Temperaturstrahlers optimiert wird.
- Strahlungswärmeübertragung vom Hitzeschild zurück auf den in der Reaktionszone befindlichen Reformierungskatalysator. Typische Temperaturen bei der Durchführung der Reformierungsreaktion mit Benzin oder Diesel liegen im Bereich von ca. 900°C. Bei diesen Temperaturen ist die abgestrahlte Leistung bereits relativ hoch. Durch die Art der Oberfläche (idealerweise mit der Charakteristik eines schwarzen Strahlers) sowie der Oberflächengüte kann eine maximale Effizienz der Abstrahlung erreicht werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Hitzeschild wird somit eine sehr gute thermisch Isolation der Quenchzone gegenüber dem autothermen Bereich des Reaktors erreicht. Die endotherme Reaktionszone kann auf Betriebstemperatur gehalten werden, ohne von dem Temperaturabfall in der Quenchzone beeinflusst zu werden.

Gleichzeitig wird eine Energierückkopplung erreicht, in dem die von dem Hitzeschild aufgenommene Wärme des Gasvolumenstroms in die endotherme Zone zurückgestrahlt wird. Somit können die Wärmeverluste, die durch den abströmenden Gasmassenstrom verursacht werden, wesentlich vermindert werden.

Dem erfindungsgemäßen Hitzeschild besitzt darüberhinaus eine vorteilhafte Wirkung als Energiespeicher bei Lastwechseln, wie im folgenden erläutert wird:

Bei einem Reaktor kann man im wesentlichen zwischen zwei Arten von Wärmeverlusten unterscheiden:

- Wandverluste: Wärmeverluste durch die Reaktorisation hindurch und über die Reaktoroberfläche an die Umgebung;
- Gasvolumenstromverluste: Wärmeverluste, die durch den abströmenden Gasmassenstrom und die Gastemperatur verursacht werden. Die Gasvolumenstromverluste sind abhängig vom Gasmassenstrom, der Wärmekapazität des strömenden Gasgemischs und des Temperaturgefälles.

Bei Lastwechseln wird die exotherme Energieabgabe proportional der Laständerung verändert. Da die Wandverluste wesentlich von der Innentemperatur abhängen, die Gasvolumenstromverluste sich aber proportional zu der Last ändern, verschieben sich beim Lastwechsel die Anteile der Verlustarten entsprechend. Je geringer die Last, um so höher der Anteil der Wandverluste und je höher die Last, um so höher der Anteil der Volumenstromverluste.

Der erfindungsgemäße Hitzeschild kann unter den geschilderten Bedingungen als Wärmepuffer dienen, um die Betriebstemperatur des Reaktors zu stabilisieren. Im Lastwechsel nach unten gibt er, abhängig von seiner Wärmekapazität, seine zuvor aufgenommene Energie zeitverzögert ab und verzögert so die Abkühlung. Beim Lastwechsel nach oben wird der proportional steigende Volumenstromverlust durch die Wärmeaufnahme des Hitzeschilds gemindert.

Darüber hinaus wird durch diesen Dämpfungsvorgang eine konstantere Steuerung des Quenchens erreicht. Auch eine gleichmäßigere Versorgung der einem Reaktor nachgeschalteten Shiftreaktion zur CO-Entfernung wird dadurch ermöglicht.

Der erfindungsgemäße Reformierungskatalysator kann insbesondere für die Reformierung von Kohlenwasserstoffen, z.B. Benzin oder Diesel, eingesetzt werden.

Der erfindungsgemäße Reformierungsreaktor kann insbesondere in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug zur Speisung der Brennstoffzelle mit Wasserstoff dienen.

Die Erfindung wird anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1: einen erfindungsgemäßen Reaktor in schematischer Darstellung;
- Fig. 2: die Strahlungsleistung (Watt) eines erfindungsgemäßen Hitzeschilds in Abhängigkeit von der Temperatur ($^{\circ}\text{C}$);
- Fig. 3: eine Ausführung des erfindungsgemäßen Hitzeschilds in schematischer Darstellung;
- Fig. 4: eine konkrete Ausführung des erfindungsgemäßen Hitzeschilds;
- Fig. 5,6: weitere konkrete Ausführungen des erfindungsgemäßen Hitzeschilds.

Fig. 1 zeigt einen erfindungsgemäßen autothermen Reformierungsreaktor in schematischer Darstellung. Er umfaßt die autotherme Reaktionszone, in der die exotherme Reaktion zur Energiefreisetzung sowie die endotherme Reformierungsreaktion ablaufen. Die zudosierten Kohlenwasserstoffe sowie Luft und H_2O werden darin in ein H_2 -reiches, CO -haltiges Gasgemisch umgesetzt. Der autothermen Reaktionszone nachgeschaltet ist die Quenchzone, in der das Gasgemisch nach Durchströmen des gasdurchlässigen Hitzeschilds durch Zugabe einer Flüssigkeit, üblicherweise Wasser, schnell auf ein niedrigeres Temperaturniveau herabgekühlt wird. Das erfindungsgemäße Hitzeschild ist in dieser Ausführung quer zur Strömungsrichtung des Gasvolumenstroms positioniert. Es ist vorteilhaft so strukturiert, dass es eine möglichst hohe Oberfläche aufweist. Der erfindungsgemäße Hitzeschild erstreckt sich über den gesamten Querschnitt des Reaktors, so daß der Reaktor baulich in zwei Räume getrennt wird.

In Fig. 1 ist zusätzlich eine Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors entlang der Strömungsrichtung aufgezeichnet. Die

gestrichelten Linien bezeichnen dabei die Werte in einem erfindungsgemäßen Reaktor, die durchgezogene Linie die Werte in einem konventionellen Reaktor. Man erkennt, daß bei dem erfindungsgemäßen Reaktor im Bereich des Hitzeschilds ein starkes Temperaturgefälle herrscht, so daß die Quenchzone von den Reaktionszonen thermisch gut abgekoppelt ist. Demgegenüber weist der konventionelle Reaktor ein stetes Temperaturgefälle über die gesamte Länge des Reaktors auf. Dadurch ergeben sich Wärmeverluste im (in Strömungsrichtung gesehen) hinteren Bereich der Reaktionszone mit den in der Beschreibungseinleitung erläuterten Nachteilen.

Fig. 2 zeigt die Strahlungsleistung eines erfindungsgemäßen Hitzeschilds für einen bestimmten, beispielhaften Durchmesser. Wie man aus der Zeichnung erkennen kann, steigt die Strahlungsleistung gemäß Stefan-Boltzmann-Gesetz proportional zur 4. Potenz der Temperatur.

Fig. 3 zeigt eine Ausführung des erfindungsgemäßen Hitzeschilds in schematischer Darstellung. Der Hitzeschild HS ist in dem Reaktorgasvolumenstrom zwischen der autothermen Reaktionszone und der Quenchzone angeordnet. Der Hitzeschild HS umfaßt in dieser Ausführung folgende Elemente, die schichtartig nebeneinander angeordnet sind:

- Temperaturstrahler STR aus einem Schaum aus Metall oder Keramik. Er ist der autothermen Reaktionszone zugewandt und strahlt die über Konvektion vom Reaktorgasvolumenstrom auf den Hitzeschild übergegangene Wärme als Temperaturstrahlung in die Reaktionszone zurück.
- Thermalisolation IS aus einer thermisch isolierenden Keramikgussmasse oder einem vorgeformten Keramikteil. Sie kann einen schaumartigen Aufbau aufweisen.
- Verdampferstruktur VD aus einem Metallschaum mit möglichst hoher Oberfläche. Sie dient dazu, das Quenchen des Reaktor-

gasvolumenstroms zu unterstützen, in dem die zur Kühlung zugegebene, z.B. eingespritzte oder eingedüste Wasser an ihrer Oberfläche möglichst schnell verdampft wird.

Fig. 4 zeigt eine konkrete Ausführung des erfindungsgemäßen Hitzeschilds HS. Er umfaßt den Temperaturstrahler STR, dessen gegen die Reaktionszone gerichtete Oberfläche als Strahlungsfläche SF dient, über die die vom Gasvolumenstrom auf den Hitzeschild HS übergegangene Wärme als Strahlungsenergie in die Reaktionszone zurückgestrahlt wird. Außerdem ist eine Thermalisolation IS vorhanden.

Die konstruktive Auslegung des Hitzeschilds HS ist so ausgelegt, dass eine möglichst hohe Strahlung in Gegenstromrichtung erzielt wird, und gleichzeitig eine möglichst gute thermische Isolation gegenüber der in Strömungsrichtung nachgeschalteten Quenchzone. Für eine gute Wärmeübertragung aus dem Gasvolumenstrom auf den Hitzeschild HS ist die Erzeugung einer turbulenten Strömung vorteilhaft, z.B. durch eine geeignete Wahl des Strömungsquerschnitts. In der dargestellten Ausführung sind die Strömungskanäle GK für den Reaktorgasvolumenstrom entweder konisch oder zylinderförmig ausgebildet. Die Wände der Strömungskanäle GK werden durch den Temperaturstrahler STR gebildet. Dadurch wird der Wärmefluß zur strahlungsaktiven Oberfläche SF des Temperaturstrahlers STR hin optimiert. Die Thermalisolation IS besteht in dieser Ausführung somit aus einer Mehrzahl einzelner, nicht zusammenhängender Bereiche.

Fig. 5 und 6 zeigen weitere Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Hitzeschilds HS. Dargestellt ist jeweils der Temperaturstrahler als äußerster Schicht des Hitzeschilds. Jede Ausführung ist sowohl in Draufsicht als auch im Querschnitt dargestellt. Die obere Abbildung, Fig. 5a, zeigt eine erste Ausführung des Temperaturstrahlers als Keramik- oder Metallschaum. Fig. 5b zeigt eine weitere Ausführung, bei der der Temperaturstrahler als Kreuzkanalstruktur z.B. gemäß der DE 43 34 981 A1,

ausgebildet ist. Fig. 5c und Fig. 5d schließlich zeigen Ausführungen aus Drahtgitterstrukturen bzw. Lochblechen.

In Fig. 6 sind Ausführungen des erfindungsgemäßen Hitzeschilds HS dargestellt, der verschiedene Spaltstrukturen als Strömungskanäle GK für den Gasvolumenstrom aufweist. Fig. 6a zeigt eine Spaltstruktur aus mehreren konzentrischen Ringspalten. Fig. 6b zeigt eine Spaltstruktur nach Art einer Bienenwabe. Dabei bilden die "Stege" zwischen den "Waben" die Spalte, während die "Waben" die Oberfläche SF des Temperaturstrahlers darstellen.

Besonders geeignete Materialien für den Hitzeschild HS sind solche, die die folgenden Anforderungen erfüllen:

- Minimaler Druckverlust,
- Maximale Oberfläche, insbesondere senkrecht zur Strömungsrichtung,
- Temperaturbeständigkeit,
- Temperaturwechselbeständigkeit,
- Verzunderungsfestigkeit.

Letztgenannte Eigenschaft ist aus dem Grunde relevant, da es bei inhomogener Gemischbildung in der Reaktionszone zum Durchbruch von O_2 kommen kann.

DaimlerChrysler AG
Stuttgart

FTP/S
22.09.1999

Patentansprüche

1. Autothermer Reformierungsreaktor, umfassend
 - eine endotherme Reaktionszone, in der die Reformierungsreaktion abläuft;
 - eine exotherme Reaktionszone, in der für die Reformierungsreaktion benötigte Energie freigesetzt wird;
 - eine den Reaktionszonen nachgeschaltete Quenchzone zur Abschreckungskühlung des Reaktorgasvolumenstroms;d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß endotherme Reaktionszone und Quenchzone durch einen gasdurchlässigen Hitzeschild (HS) getrennt sind, wobei der Hitzeschild (HS)
 - eine Thermalisolation (IS) zur thermischen Isolation von endothermer Reaktionszone und Quenchzone, sowie
 - einen der endothermen Reaktionszone zugewandten Temperaturstrahler (STR) zur Abstrahlung der aus dem Reaktorgasvolumenstrom aufgenommenen thermischen Energie, umfaßt.
2. Autothermer Reformierungsreaktor nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß der Hitzeschild (HS) auf seiner der Quenchzone zugewandten Seite eine Verdampferstruktur (VD), z.B. aus einem Metallschaum umfaßt.
3. Autothermer Reformierungsreaktor nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die exotherme Reaktionszone der endothermen Reaktionszone vorgeschaltet ist.

4. Autothermer Reformierungsreaktor nach einem der Ansprüche 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die exotherme Reaktionszone der endothermen Reaktionszone überlagert ist.
5. Autothermer Reformierungsreaktor nach einem der vorangehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Hitzeschild (HS) Strömungskanäle (GK) aufweist, deren Wände durch den Temperaturstrahler (STR) gebildet sind.
6. Autothermer Reformierungsreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Temperaturstrahler (STR) und/oder die Thermalisolation (IS) als Kreuzkanalstruktur, Drahtgitterstruktur oder Lochblech ausgebildet sind.
7. Autothermer Reformierungsreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Temperaturstrahler (STR) als schaumartige Struktur aus Metall oder Keramik oder aus einem Metall/Keramik-Verbund ausgebildet ist.
8. Autothermer Reformierungsreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Thermalisolation (IS) als schaumartige Struktur aus Keramik ausgebildet ist.
9. Autothermer Reformierungsreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Temperaturstrahler (STR) und/oder die Thermalisolation (IS) Spaltstrukturen in Form von konzentrischen Ringspalten oder in Form von Wabenstrukturen aufweisen.

Fig. 1

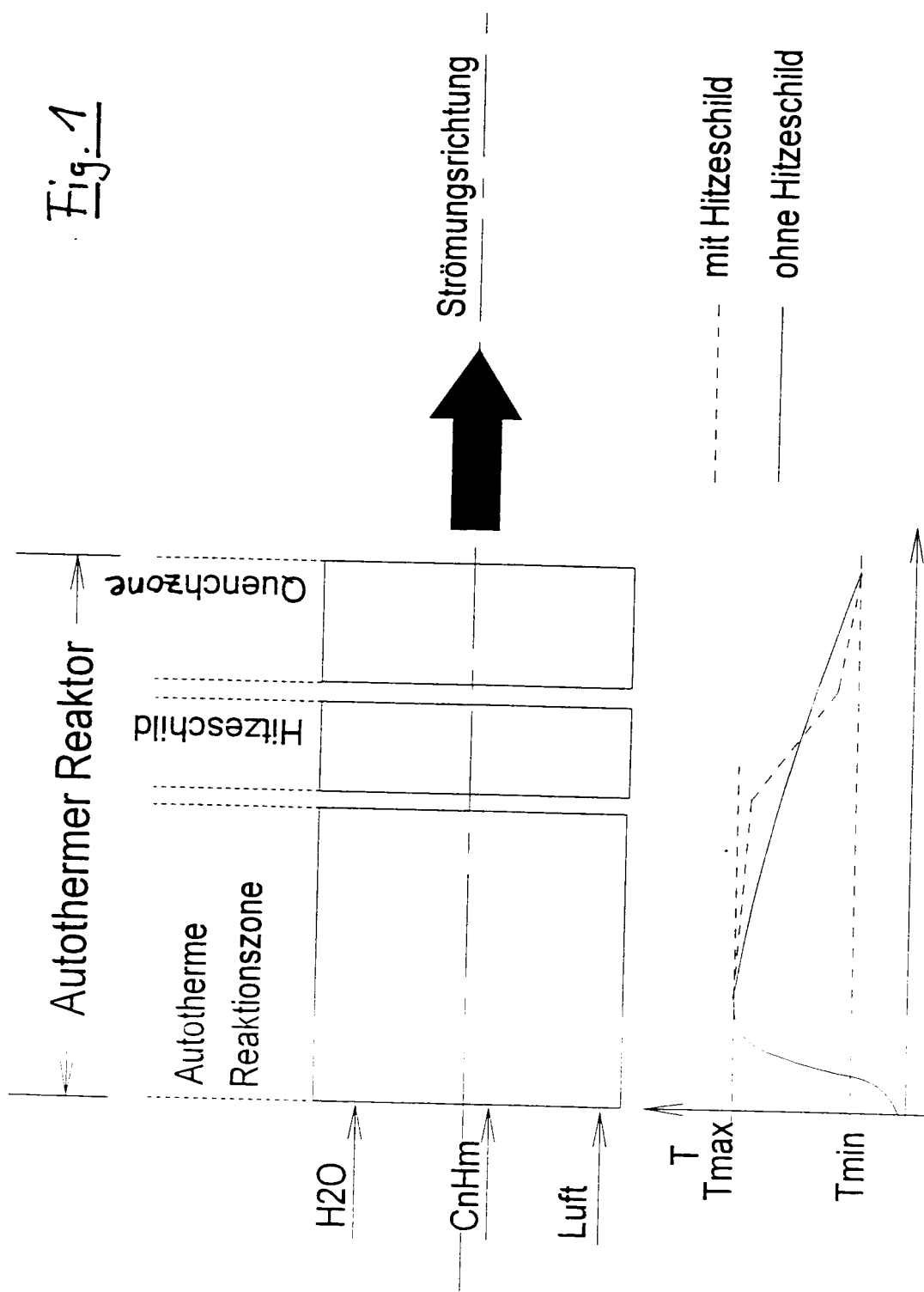


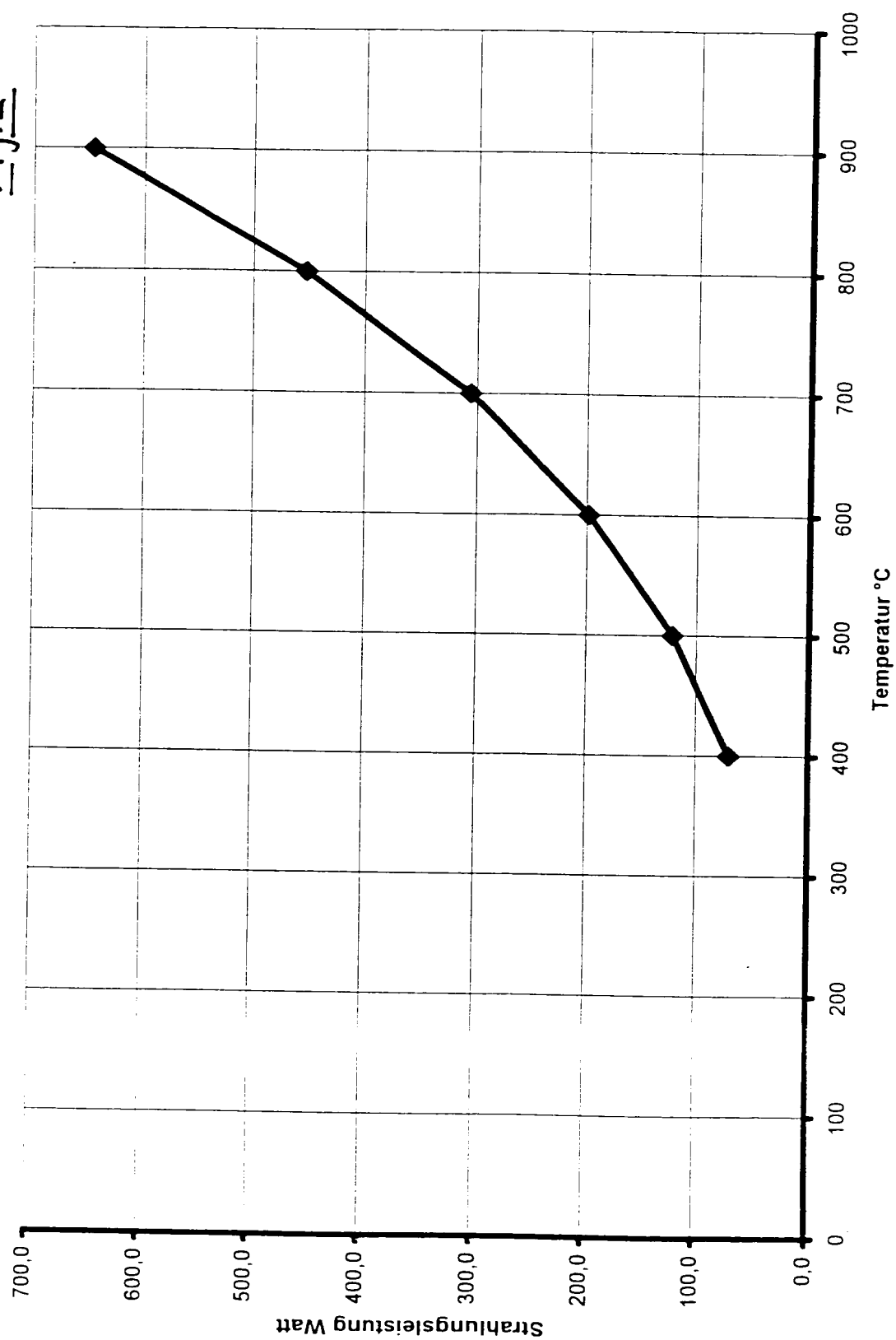
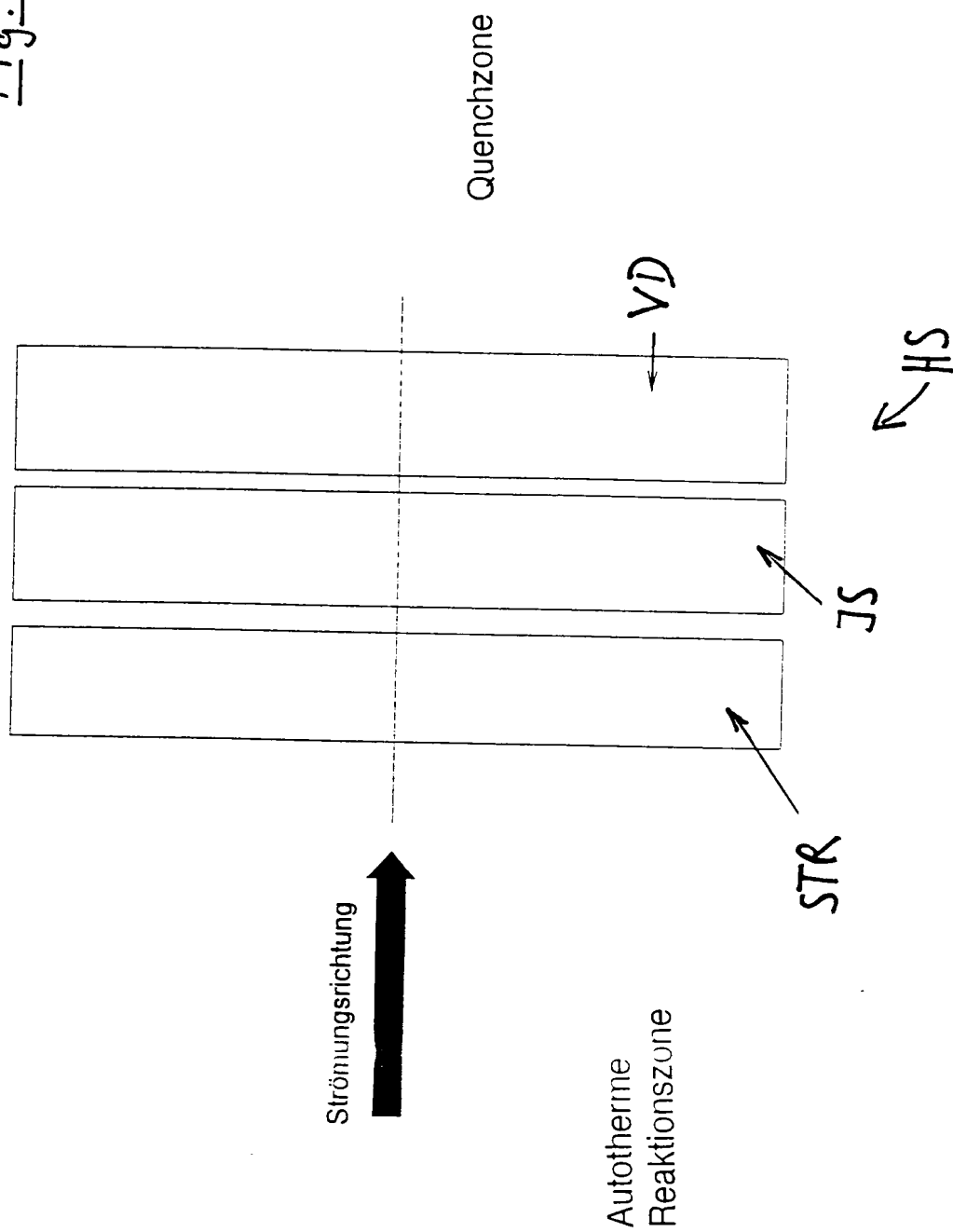
Fig.2

Fig. 3

H S ↘

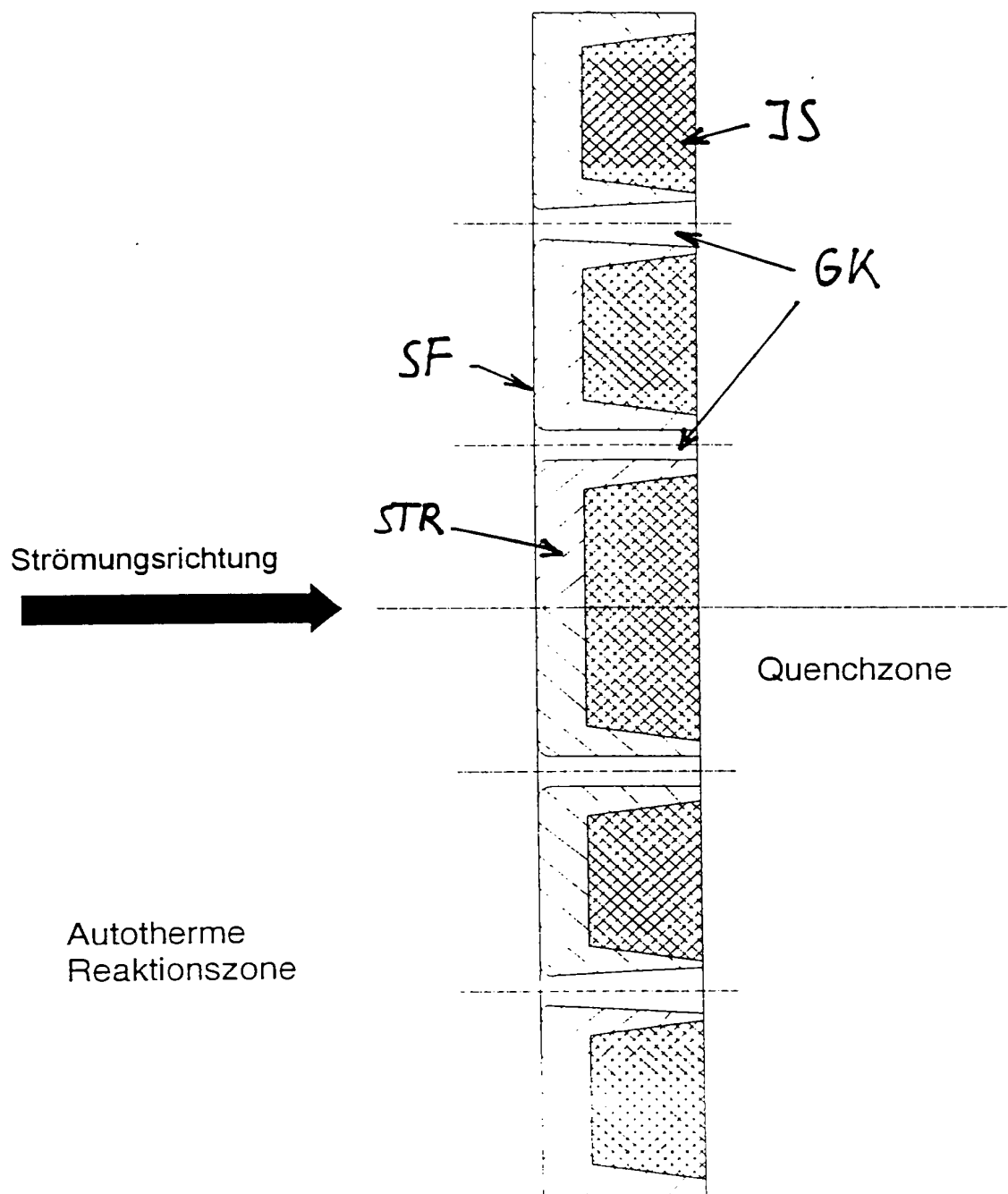
Fig. 4

Fig. 5

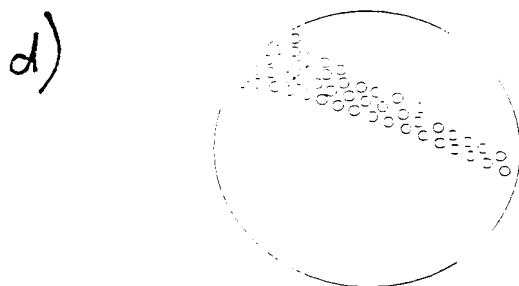
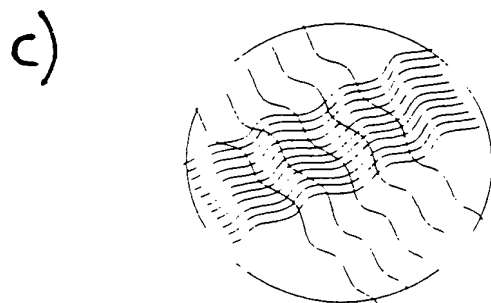
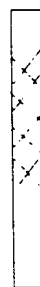
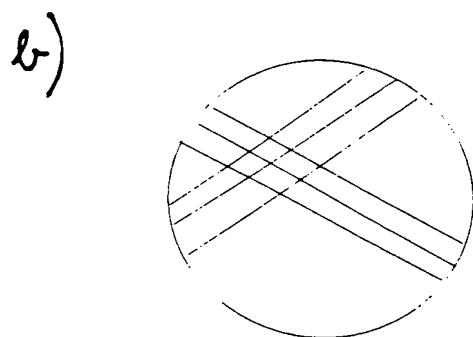
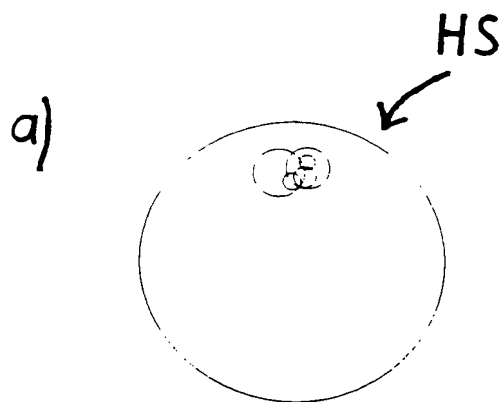
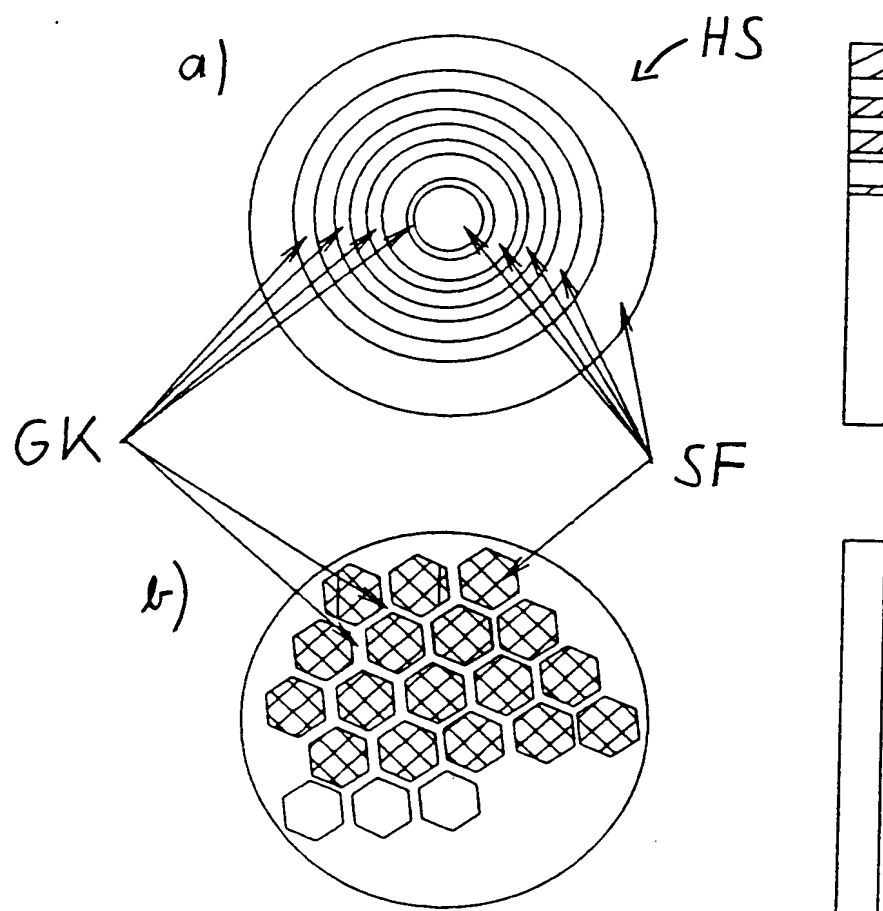


Fig. 6

DaimlerChrysler AG
Stuttgart

FTP/S
22.09.1999

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen autothermen Reformierungsreaktor, umfassend

- eine endotherme Reaktionszone, in der die Reformierungsreaktion abläuft;
- eine exotherme Reaktionszone, in der für die Reformierungsreaktion benötigte Energie freigesetzt wird;
- eine den Reaktionszonen nachgeschaltete Quenchzone zur Abschreckungskühlung des Reaktorgasvolumenstroms.

Erfindungsgemäß sind endotherme Reaktionszone und Quenchzone durch einen gasdurchlässigen Hitzeschild (HS) getrennt, wobei der Hitzeschild (HS)

- eine Thermalisolation (IS) zur thermischen Isolation von endothermer Reaktionszone und Quenchzone, sowie
 - einen der endothermen Reaktionszone zugewandten Temperaturstrahler (STR) zur Abstrahlung der vom Reaktorgasvolumenstrom aufgenommenen thermischen Energie,
- umfaßt.

(Fig. 4)

